

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 212/04, 236/10, 279/02, 297/04</p>		<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/07766</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Februar 1998 (26.02.98)</p>									
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04498</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1997 (18.08.97)</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>										
<p>(30) Prioritätsdaten:</p> <table><tr><td>196 33 273.7</td><td>19. August 1996 (19.08.96)</td><td>DE</td></tr><tr><td>196 33 272.9</td><td>19. August 1996 (19.08.96)</td><td>DE</td></tr><tr><td>197 21 403.7</td><td>22. Mai 1997 (22.05.97)</td><td>DE</td></tr></table>		196 33 273.7	19. August 1996 (19.08.96)	DE	196 33 272.9	19. August 1996 (19.08.96)	DE	197 21 403.7	22. Mai 1997 (22.05.97)	DE	<p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
196 33 273.7	19. August 1996 (19.08.96)	DE										
196 33 272.9	19. August 1996 (19.08.96)	DE										
197 21 403.7	22. Mai 1997 (22.05.97)	DE										
<p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>												
<p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): LÄTSCH, Stefan [DE/DE]; Goethestrasse 2, D-67098 Bad Dürkheim (DE). FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Lindenberger Strasse 4, D-67067 Ludwigshafen (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). SCHADE, Christian [DE/DE]; Liszistrasse 42, D-67061 Ludwigshafen (DE).</p>												
<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>												
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DIENE POLYMER SOLUTIONS IN VINYL AROMATIC MONOMERS</p>												
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIENPOLYMERISATLÖSUNGEN IN VINYLAROMATISCHEN MONOMEREN</p>												
<p>(57) Abstract</p> <p>A process is disclosed for anionically polymerising dienes or for copolymerising dienes and vinyl aromatic monomers in a vinyl aromatic monomer or monomer mixture into homopolydienes or copolymers or mixed homopolydienes and copolymers in the presence of a metal alkyl or aryl of an at least bivalent element, without the admixture of Lewis bases.</p>												
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur anionischen Polymerisation von Dienen oder Copolymerisation von Dienen und vinylaromatischen Monomeren in einem vinylaromatischen Monomer oder Monomerengemisch zu Homopolydienen oder Copolymeren oder gemischten Homopolydienen und Copolymeren in Gegenwart eines Metallalkyls oder -aryls eines mindestens zweiwertig auftretenden Elements ohne Zusatz von Lewisbasen.</p>												

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UA	Ukraine
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CP	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Dienpolymerisatlösungen in vinyl-aromatischen Monomeren

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur anionischen Polymerisation von Dienen oder Copolymerisation von Dienen und vinylaromatischen Monomeren in einem vinylaromatischen Monomer 10 oder Monomerengemisch, zu Homopolydienen oder Copolymeren oder gemischten Homopolydienen und Copolymeren.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Dienpolymerisatlösung, deren Verwendung zur Herstellung von vinylaromatische Monomeren 15 enthaltende Formmassen sowie ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen.

Es ist allgemein bekannt, daß die anionische Polymerisation zwar 20 vollständig, d.h. bis zum vollständigen Umsatz, aber auch sehr schnell verläuft. Die Umsatzgeschwindigkeit könnte, abgesehen von der Wahl einer möglichst niedrigen Temperatur, nur dadurch verringert werden, daß die Konzentration des Polymerisationsauslösers geringer gewählt wird; auf diese Weise würden aber nur wenige, sehr lange Kettenmoleküle gebildet werden. Wegen der beträchtlichen Wärmeentwicklung und der Schwierigkeit, die Wärme aus einer viskosen Lösung abzuführen, ist die Begrenzung der Umsetzungstemperatur wenig wirkungsvoll.

30 Eine zu hohe Reaktionstemperatur hat vor allem bei der Block-copolymerisation besonders nachteilige Folgen, weil durch thermischen Abbruch die Bildung einheitlicher Blockcopolymere gestört wird und, falls nach der Polymerisation eine Kopplungsreaktion beabsichtigt ist, die sog. Kopplungsausbeute ungünstig niedrig 35 wäre.

Somit muß die Temperatur durch entsprechende Verdünnung der Monomeren beherrscht werden, wodurch aber der Bedarf an Reaktionsraum unnötig groß wird, d.h. die anionische Polymerisation läßt sich 40 trotz der erreichbaren hohen Reaktionsgeschwindigkeit nur mit verhältnismäßig geringer Raum-Zeit-Ausbeute betreiben.

Zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol sind verschiedene kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren in Lösung oder Suspension bekannt. Bei diesen Verfahren wird ein Kautschuk, 45 üblicherweise Polybutadien, in monomerem Styrol gelöst, welches in einer Vorreaktion bis zu einem Umsatz von ca. 30% polymeri-

siert wurde. Durch die Bildung von Polystyrol und gleichzeitige Abnahme des monomeren Styrols kommt es zu einem Wechsel in der Phasenkohärenz. Während diesem als "Phaseninversion" bekannten Vorgang treten auch Ppropfungsreaktionen am Polybutadien auf, 5 die zusammen mit der Rührintensität und der Viskosität die Einstellung der dispersen Weichphase beeinflussen. In der anschließenden Hauptpolymersisation wird die Polystyrolmatrix aufgebaut. Derartige in verschiedenen Reaktorarten durchgeführte Verfahren sind beispielsweise in A. Echte, Handbuch der technischen 10 Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1993, Seiten 484 - 489 und den US-Patentschriften US 2 727 884 und 3 903 202 beschrieben.

Bei diesen Verfahren muß der separat hergestellte Kautschuk in 15 aufwendiger Weise zerkleinert und gelöst werden und die so erhaltene Polybutadienkautschuklösung in Styrol vor der Polymerisation zur Entfernung von Gelteilchen filtriert werden.

Es wurde daher verschiedentlich versucht, die benötigte 20 Kautschuklösung in Styrol direkt durch anionische Polymerisation von Butadien oder Butadien/Styrol in unpolaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Cyclohexan oder Ethylbenzol und nachträgliche Zugebung von Styrol (GB 1 013 205, EP-A-0 334 715 und US 4 153 647) oder durch unvollständigen Umsatz von Butadien in Styrol (EP-A 0 25 059 231) herzustellen. Der so hergestellte Blockkautschuk muß entweder durch Fällung gereinigt oder aber das Lösungsmittel sowie andere flüchtige Stoffe, insbesondere monomeres Butadien abdestilliert werden. Aufgrund der hohen Lösungsviskosität können zudem nur relativ verdünnte Kautschukiösungen gehandhabt werden, 30 was einen hohen Lösemittelverbrauch, Reinigungs- und Energieaufwand bedeutet.

Die US 3 264 374 beschreibt die Herstellung von Polybutadien in Styrol. Die dort ohne Angabe des Maßstabes angeführten Versuche 35 können aber auf Grund der oben angeführten Probleme der Wärmeabfuhr nicht in technisch relevantem Maßstab beherrscht werden. Zudem sind die Viskositäten bei den relativ niedrigen Reaktionstemperaturen sehr hoch.

40 Über den Einfluß von Lewissäuren und Lewisbasen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der anionischen Polymerisation wurde in Welch, Journal of the American Chemical Society, Vol 82 (1960), Seite 6000 - 6005 berichtet. So wurde gefunden, daß geringe Mengen von Lewisbasen wie Ether und Amine die durch n-Butyllithium 45 initiierte Polymerisation von Styrol beschleunigen, wohingegen Lewissäuren wie Zink- und Aluminiumalkyle die Polymerisationsgeschwindigkeit zu reduzieren vermögen. Auch Hsien und Wang berich-

ten in Macromolecules, Vol 19 (1966), Seite 299 bis 304 über die polymerisationsgeschwindigkeitserniedrigende Wirkung von Dibutylmagnesium durch Komplexbildung mit dem Alkyllithiuminitiator bzw. der lebenden Polymerkette ohne die Stereochemie zu beeinflussen.

5

Aus der US-Patentschrift 3 716 495 sind Initiatorzusammensetzungen für die Polymerisation von konjugierten Dienen und Vinylaromaten bekannt, bei denen eine effektivere Nutzung des Lithiumalkyls als Initiator durch den Zusatz eines Metallalkyls wie beispielsweise 10 Diethylzink und polare Verbindungen wie Ether oder Amine erreicht wird. Aufgrund der notwendigen hohen Lösungsmittelmengen, relativ niedrigen Temperaturen und langen Reaktionszeiten im Bereich von einigen Stunden sind die Raum-Zeit-Ausbeuten entsprechend niedrig.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur anionischen Polymerisation von Dienen und vinylaromatischen Monomeren zu finden, das sich bei hoher Monomerkonzentration durch besonders wirtschaftlichen Betrieb auszeichnet und erlaubt, 20 dienmonomerenarme Dienpolymeratlösungen in vinylaromatischen Monomeren für die Weiterverarbeitung zu Formmassen herzustellen. Bei dem Verfahren sollten vorwiegend monomere Einsatzstoffe verwendet werden und hohe Raum-Zeit-Ausbeuten ermöglicht werden. Des Weiteren sollte eine sichere Steuerung der Polymerisationsgeschwindigkeit und damit der Temperaturlösung ermöglicht werden. 25 Außerdem sollte die Erfindung ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Formmassen mit niedrigem Restmonomerengehalt bereitstellen.

30 Demgemäß wurde ein Verfahren zur anionischen Polymerisation von Dienen oder Copolymerisation von Dienen und vinylaromatischen Monomeren in einem vinylaromatischen Monomer oder Monomerengemisch zu Homopolydienen oder Copolymeren oder gemischten Homopolydienen und Copolymeren gefunden, wobei man in Gegenwart eines Metallalkyls oder -aryls eines mindestens zweiwertig auftretenden Elements ohne Zusatz von Lewisbasen polymerisiert.

Des Weiteren wurde eine Dienpolymeratlösung, deren Verwendung zur Herstellung von Formmassen aus vinylaromatischen Monomeren, 40 insbesondere von schlagzähem Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymeren und Methylmethacrylat-Butadien-Styrol-Copolymeren sowie ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen gefunden, die eine Weichphase aus einem Dienpolymerisat dispers verteilt in 45 einer vinylaromatischen Hartmatrix enthalten, wobei man

- in einer ersten Reaktionszone das für die Bildung der Weichphase erforderliche Dienpolymerisat wie eingangs beschrieben polymerisiert,
- 5 - das erhaltene Dienpolymerisat unmittelbar oder nach Zusatz eines Abbruch- oder Kopplungsmittels einer zweiten Reaktionszone zugeführt wird, in der gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Vinylmonomeren in einer Menge, die zur Erreichung der Phaseninversion ausreicht, und gegebenenfalls weiteren Initiatoren und/oder Lösungsmittel bis zur Phaseninversion anionisch oder radikalisch polymerisiert wird und
- 10 - in einer dritten Reaktionszone mit soviel vinylaromatischem Monomer, als zur Bildung der schlagzäh modifizierten thermoplastischen Formmasse erforderlich ist, die polymerisation anionisch oder radikalisch zu Ende führt.

Das Verfahren kann auf die üblichen anionisch polymerisierbaren Dien-Monomeren angewendet werden, die die üblichen Reinheitsanforderungen, wie vor allem Abwesenheit von polaren Stoffen, erfüllen.

Bevorzugte Monomere sind Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien oder Piperylen oder deren Mischungen.

25 Als vinylaromatische Monomere sind beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin oder 1,1-Diphenylethylen oder Mischungen davon geeignet. Diese können als Comonomere sowie als 30 "Lösungsmittel" oder "Lösungsmittelkomponente" für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden als "Lösungsmittel" oder "Lösungsmittelkomponente" Styrol.

Das Dien wird im allgemeinen in Mengen von 2 - 70 Gew.-%, bevorzugt 5 - 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 - 25 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Monomeren, eingesetzt.

Aus praktischen Gründen kann man eine geringere Menge eines weiteren Lösungsmittels verwenden. Als weiteres Lösungsmittel eignen 40 sich die für die anionische Polymerisation üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Iso-Oktan, Benzol, Alkylbenzole wie Toluol, Xylool, Ethylbenzol oder Dekalin oder geeignete Gemische. 45 Das Lösungsmittel sollte natürlich die verfahrenstypisch erforderliche hohe Reinheit aufweisen. Zur Abtrennung protonenaktiver Substanzen können sie beispielsweise über Aluminiumoxid oder

Molekularsieb getrocknet und vor Verwendung destilliert werden. Vorzugsweise wird das Lösungsmittel aus dem Verfahren nach Kondensation und der genannten Reinigung wiederverwendet. Wird ein weiteres Lösungsmittel verwendet, so liegt in der Regel die 5 zugesetzte Menge unter 40, bevorzugt unter 20 und ganz besonders bevorzugt unter 10 Vol%, bezogen auf das vinylaromatische Monomer oder Monomerengemisch.

Als Initiatoren werden die für die anionische Polymerisation 10 üblichen mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle oder -aryle eingesetzt. Zweckmäßigerweise werden lithium-organische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Iso-propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Hexyldiphenyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryllithium 15 oder die multifunktionellen lithiumorganischen Verbindungen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Die benötigte Initiatormenge liegt in der Regel im Bereich von 0,002 bis 5 Molprozent, bezogen auf die zu polymerisierende Monomermenge.

20 Als Metallalkyl oder -aryl eines mindestens zweiwertigen Elements werden zweckmäßig Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



25 einsetzt, wobei

M ein Element der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems,

30 R Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, wobei Reste R gleich oder verschieden sein können, und

35 n 2 oder 3, entsprechend der Wertigkeit des Elementes M bedeuten.

Bevorzugt steht M für die Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg, besonders bevorzugt Magnesium, Aluminium, Bor und Zink. Als Reste R kommen insbesondere Wasserstoff, Halogen 40 und C₁-C₁₂-Alkyl, beispielsweise Ethyl-, Propyl-, n-, i-, t-Butyl-, Octyl- oder Dodecyl-, sowie C₆ bis C₁₀-Aryl, beispielsweise Phenyl in Betracht. Ganz besonders bevorzugt werden die als Handelsprodukte verfügbaren Diethylzink, Butylethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Dihexylmagnesium, Butyloctylmagnesium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Triethylaluminium, Trimethylaluminium, Diethylaluminiumchlorid und Diethylaluminiumhydrid 45

eingesetzt. Selbstverständlich können auch Mischungen von Verbindungen der Formel (I) verwendet werden.

Durch Zugabe einer metallorganischen Verbindung eines mindestens 5 zweiseitig auftretenden Elements läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Nachteile für die Polymereigenschaften soweit absenken, daß die Polymerisationswärme auch bei hoher Monomerkonzentration beherrscht werden kann, so daß beispielsweise eine isotherme Polymerisation bei gleichzeitig hoher Raumzeitausbeute 10 möglich ist.

Das Verhältnis des Initiators zum erfindungsgemäßen Metallalkyl oder -aryl hängt von der gewünschten Polymerisationstemperatur und Polymerisationsgeschwindigkeit ab. Das erfindungsgemäße 15 Metallalkyl bzw. -aryl wird z.B. in einem Molverhältnis von 0,5:1 bis 50:1, bevorzugt 1:1 bis 30:1, besonders bevorzugt 1:1 bis 10:1, bezogen auf die Initiatormenge, eingesetzt. Da das Molekulargewicht der Polymeren nicht wie üblicherweise bei der anionischen Polymerisation alleine von der molaren Menge des 20 Initiators abhängt, sondern je nach Art und Menge des erfindungsgemäßen Metallalkyls oder -aryls beeinflußt werden kann, führt man zweckmäßigerweise Vorversuche durch. Verwendet man beispielsweise die Kombination aus Butyllithium als Initiator und Dibutylmagnesium als reaktionsgeschwindigkeitssteuernde Komponente, so 25 wählt man zweckmäßigerweise ein Molverhältnis von Li : Mg von 0,02 : 1 bis 2 : 1.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die als Initiatoren 30 verwendeten Alkalimetallalkyle zusammen mit den erfindungsgemäßen Metallalkyl- oder -arylverbindungen in einem Kohlenwasserstoff, beispielsweise n-Hexan, n-Heptan oder Cyclohexan als Lösungsmittel gelöst und der ersten Reaktionszone zur Polymerisationsinitiierung zugegeben. Gegebenenfalls kann hierzu ein Lösungsmittel, beispielsweise Toluol, Ethylbenzol, Xylol oder Diphenylethylen 35 zugegeben werden, um das Ausfallen einer der Komponenten aus dieser Initiatorlösung zu verhindern.

Zur Verhinderung von Wandbelags- und "Popcorn"-Bildung können der Polymerisationsmischung gegebenenfalls auch Gelinhibitoren, wie 40 Kohlenwasserstoffhalogenide, Siliziumhalogenide und 1,2-Diolefine zugesetzt werden. Die eingesetzten Mengen richten sich nach der im Einzelfall eingesetzten Verbindung. Das bevorzugt verwendete 1,2-Butadien setzt man im allgemeinen etwa in Mengen von 100 bis 3000 ppm ein.

Nach erfolgtem Molekulargewichtsaufbau können die "lebenden" Polymerenden mit den für die anionische Polymerisation üblichen Kettenabbruch- oder Kopplungsmittel umgesetzt werden.

- 5 Als Kettenabbruchmittel eignen sich protonenaktive Substanzen oder Lewissäuren wie beispielsweise Wasser, Alkohole, aliphatische und aromatische Carbonsäuren sowie anorganische Säuren wie Kohlensäure oder Borsäure.
- 10 Zur Kopplung der Kautschuke können mehrfunktionelle Verbindungen wie beispielsweise polyfunktionelle Aldehyde, Ketone, Ester, Anhydride oder Epoxide eingesetzt werden, wodurch man Polydiene mit doppeltem Molekulargewicht bzw. verzweigte oder sternförmige Dienpolymerivate erhält.
- 15 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind sowohl Homopolymerivate als auch Co- oder Blockcopolymerivate aus Dienen zugänglich. Bevorzugt werden Homo-, Co- und Blockcopolymerivate enthaltend Butadien oder Isopren hergestellt. Besonders bevorzugt sind Poly-
20 butadien sowie Butadien-Styrol-Blockcopolymerivate. Die Homo-, Co- und Blockcopolymere besitzen bevorzugt Molekulargewichte im Bereich von 10 000 bis 10 000 000 g/mol, besonders bevorzugt 20 000 bis 500 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 50 000 bis 300 000 g/mol. Die Molekulargewichte können durch Art und Menge
25 des Initiators, erfindungsgemäßen Metallalkyls, Temperatur und Umsatz gesteuert werden. Mischungen aus Homo- und Copolymeraten kann man beispielsweise durch zeitlich versetzte, mehrfache Initiatordosierung erhalten.
- 30 Die Dien-Blöcke enthalten unter den genannten Reaktionsbedingungen geringe Mengen einpolymerisierter vinylaromatischer Verbindungen, die unsymmetrisch über das Molekül verteilt sind. Ihr Gehalt nimmt mit steigendem Umsatz zu (Hsieh et al, Rubber, Chem. Tech. 1970, 43, 22). Möchte man ein Homopolydien mit möglichst
35 wenig einpolymerisierten vinylaromatischen Monomeren, so bricht man die Polymerisation zweckmäßigerweise schon bei einem Umsatz im Bereich von 35% bis 95%, vorzugsweise von 40 bis 85%, bezogen auf die Diene, ab. Die nicht umgesetzte Dienmonomeren trennt man beispielsweise durch Entspannung ab und kann sie nach Kondensat
40 sation somit wieder dem Verfahren zurückführen.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens löst man beispielsweise die Dienmonomeren in der vinylaromatischen Verbindung und polymerisiert in Gegenwart der oben genannten Initiatoren und der die Polymerisation verlangsamen Metallalkylverbindung bis zum vollständigen Umsatz, bezogen auf die Dienmonomeren. Sobald die Dienmonomeren verbraucht sind, er-

kennbar (visuell oder mittels einer UV-Sonde) am Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach rot, kann die Polymerisationsreaktion durch Zugabe der oben genannten Kettenabbruch- oder Kopplungsmittel beendet werden.

5

Bricht man die Reaktion nicht am Umschlagspunkt, also nach Aufbrauchen der Dienmonomeren, sondern zu einem späteren Zeitpunkt ab, so erhält man einen Block aus vinylaromatischen Monomeren, der sich an den Dienblock anschließt. Auf diese Weise erhält man 10 Blockcopolymere oder durch erneute Zugabe von Dienmonomeren oder durch Kopplungsmittel auch Mehrblockcopolymere oder Sternpolymere.

Es ist aber auch möglich die Reaktion, insbesondere im kontinuierlichen Verfahren, zu einem nicht vollständigen Umsatz zu führen, wenn die verbleibenden Monomeren für die beabsichtigte Verwendung oder Folgereaktion nicht störend wirken. Im allgemeinen ist aber ein Umsatz von mindestens 70%, bevorzugt von mindestens 80% und ganz besonders bevorzugt ein vollständiger Umsatz 20 gewünscht, falls keine Abtrennung nicht umgesetzter Dienmonomerer vorgesehen ist.

Unter vollständigem Umsatz wird ein Umsatz von mehr als 96 Gew.-% bezogen auf die Dienkomponente verstanden. Hierbei ist der Gehalt 25 an Restmonomeren so niedrig, daß eine anschließende radikalische Reaktion der Reaktionsmischung nicht zu störenden Vernetzungsreaktionen führt. Ein Umsatz von mehr als 100 Gew.% bezogen auf die Dienmonomeren, das bedeutet die Bildung von einem an den Dienblock anschließenden vinylaromatischen Block, kann wünschenswert sein, wenn man ein Dienpolymerisat mit einer gewissen Verträglichkeit mit einer vom Dienpolymerisat verschiedenen Matrix erzielen möchte. Dies kann insbesondere von Bedeutung sein, wenn man die Reaktionsmischung einer anionischen Folgepolymerisation unterwirft, bei der keine Ppropfreaktionen mit dem Dienpolymerisat auftreten. In diesem Fall wird die Polymerisation so weit geführt, daß der Einbau von vinylaromatischen Monomeren im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 35 50 Gew.-%, bezogen auf das Dienpolymerisat, liegt.

40 Eine weitere Verfahrensvariante besteht darin, daß man die Dienmonomeren erst zu einem späteren Zeitpunkt der Reaktionsmischung zugibt, nachdem sich bereits ein Block aus vinylaromatischen Monomeren gebildet hat. Auf diese Weise erhält man beispielsweise Styrol/Butadien-Blockcopolymere. Gibt man gleichzeitig mit den 45 Dienmonomeren auch noch weiteren Initiator zu, so kann man auch Kautschuklösungen in der vinylaromatischen Verbindung, bestehend aus Mischungen von Homodienen und Blockcopolymeren, erhalten, die

sich insbsondere für die anschließende, anionische Polymerisation zu schlagzähnen Formmassen eignen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in jedem druck- und temperaturfesten Reaktor durchgeführt werden, wobei es technisch nicht darauf ankommt, ob es sich um rückvermischende oder nicht rückvermischende Reaktoren (d.h. Reaktoren mit Rührkessel- oder Rohrreaktor-Verhalten) handelt. Geeignet sind zum Beispiel Rührkessel, Schlaufenreaktoren sowie Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren mit oder ohne Einbauten. Einbauten können statische oder bewegliche Einbauten sein.

Die Umsetzung kann beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 150°C durchgeführt werden. Bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 30°C bis 100°C. Die Reaktionstemperatur kann entweder konstant gehalten werden oder in kontrollierter Weise erhöht oder erniedrigt werden. Zur Erreichung hoher Molekulargewichte M_n und enger Molekulargewichtsverteilungen ist es nicht abträglich, wenn sich das Reaktionsgemisch infolge der freiwerdenden Reaktionsenthalpie innerhalb kurzer Zeit erwärmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl im Batch- als auch im kontinuierlichen Verfahren eingesetzt werden. Grundsätzlich können die Komponenten der Initiatorzusammensetzung, das Lösungsmittel und die Monomeren in unterschiedlicher Reihenfolge miteinander vermischt werden. Beispielsweise können alle Starterkomponenten vorgelegt werden und Lösungsmittel und Monomerzugabe anschließend erfolgen. Des Weiteren können die Komponenten des Initiatorsystems entweder in separaten Lösungen - gleichzeitig oder nacheinander - oder als in einem inerten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelsystem hergestellte Mischung zur Monomerenlösung gegeben werden. Bei dem Batch-Verfahren kann die Monomerenmenge auf einmal, stufenweise oder kontinuierlich zugegeben werden.

Insbesondere bei der kontinuierlichen Verfahrensweise hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Initiatorsystem- und Monomerlösung gleichzeitig oder nahezu gleichzeitig, gegebenenfalls unter turbulenten Mischungsverhältnissen, in das Reaktionsgefäß einzuführen. Dazu werden die Monomerlösung sowie die Initiatorlösung z.B. in einer Mischdüse mit geringem Volumen unter turbulenten Strömungsverhältnissen gemischt und anschließend durch ein Rohr mit engem Querschnitt, das mit statischen Mischern ausgerüstet sein kann (z.B. SMX-Mischer der Firma Sulzer), geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit sollte so hoch sein, daß eine relativ einheitliche Verweilzeit beobachtet wird. Die Zugabe eines Zweit-

monomeren kann in einer weiteren, nachgeschalteten Mischdüse erfolgen.

Für die kontinuierliche Verfahrensweise können sowohl kontinuierlich betriebene Rührkessel oder Schlaufenreaktoren, als auch Rohrreaktoren oder verschiedene Reaktorkombinationen verwendet werden. Bevorzugt werden bei kontinuierliche Fahrweise Rohrreaktoren, da aufgrund des Verweilzeitspektrums der Reaktionsmasse hierbei einheitlichere Produkt erhalten werden können.

- 10 Vorteilhaft kann für die kontinuierliche Verfahrensweise auch beispielsweise die Polymerisation in zwei Reaktionszonen sein. Die erste Reaktionszone dient zur Vorpolymerisation und ist als rückvermischende Einheit ausgebildet, die einen Wärmetauscher aufweist. Sie kann beispielsweise als Rührkessel oder auch als 15 Umlaufreaktor mit statischen Mischern ausgeführt sein. Ein hydraulisch befüllter Kreislaufreaktor kann insbesondere bei höheren Viskositäten der Reaktionsmasse vorteilhaft sein. Der gewünschte Umsatz richtet sich im allgemeinen nach der Viskosität der Reaktionsmasse und deren Handhabbarkeit. Er wird zweckmäßigerweise möglichst hoch gewählt, sodaß die Verweilzeit bis 20 zur vollständigen Auspolymerisation der Reaktionsmasse im anschließenden Rohrreaktor möglichst kurz und die maximale Temperatur möglichst gering ist und somit keine Schädigung oder Depolymerisationsreaktionen in nennenswertem Umfang auftreten. 25 Zweckmäßigerweise wird in dieser ersten Reaktionszone bis zu einem Umsatz von 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 60 Gew.-% polymerisiert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Dienpolymerisatlösung in einem vinylaromatische Monomeren oder Monomeren-gemisch ist stippenarm und kann in prinzipiell allen Verfahren eingesetzt werden, bei denen Dienpolymerisatlösungen in vinylaromatischen Verbindungen zum Einsatz kommen, die üblicherweise durch Auflösen des Dienpolymerisates in der vinylaromatischen 35 Verbindung und/oder zusätzlichen Lösungsmitteln und/oder weiterer Monomeren erfolgt. Eine aufwendige Reinigung oder Filtration ist daher in der Regel nicht notwendig. Die Dienpolymerisatlösungen können z.B. nach Kettenabbruch, aber auch ohne diskreten Abbruchschritt, gegebenenfalls nach Zugabe weiterer Monomerer, auch von 40 vinylaromatischen Verbindungen verschiedenen ethylenisch ungesättigten Verbindungen, Lösungsmittel und/oder Initiatoren unmittelbar einer anionischen oder einer thermisch oder durch Radikalstarter initiierten radikalischen Polymerisation unterworfen werden.

Insbesondere eignen sich die Dienpolymerisatlösungen zur Herstellung von vinylaromatische Monomere enthaltende Formmassen wie beispielsweise schlagzähes Polystyrol (HIPS), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymer (ABS) und Methylmethacrylat-Butadien-Styrol-
5 Copolymer (MBS).

Als Monomere für die Bildung einer Hartmatrix der Formmassen können der Dienpolymerisatlösung neben den oben genannte vinylaromatischen Monomeren weitere ethylenisch ungesättigte Verbindungen, 10 insbesondere aliphatische Vinylverbindungen wie Acrylnitril, Acryl- oder Methacrylester, beispielsweise die Methyl-, Ethyl-, Ethylhexyl- der Cyclohexylester, Maleinsäureester, Maleinsäure-anhydrid oder Maleinimid zugesetzt werden.
15 Als radikalische Initiatoren kommen Peroxide, beispielsweise Dialkyl-, Dialkyl- Diaryperoxide, Peroxyester, Peroxidicarbonate, Peroxiketal, Peroxosulfate, Hydroperoxide oder Azoverbindungen in Betracht. Bevorzugt verwendet man Dibenzoylperoxid, 1,1-Di-tert.-butylperoxy-cyclohexan, Dicumylperoxid, Dilaurylperoxid und Azo-
20 bisobutyronitril.

Als anionische Initiatoren kommen die für die Dienpolymerisat-synthese oben genannten Alkalimetallalkyle in Betracht.

25 Als Hilfsmittel können Molekulargewichtsregler wie dimeres α -Methylstyrol, Mercaptane wie n-Dodecylmercaptan oder tert.-Dodecylmercaptan, Kettenverzweigungsmittel, Stabilisatoren, Gleit- oder Schmiermittel zugesetzt werden.
30 Die Polymerisation der Matrix kann durchgehend in Masse oder in Lösung durchgeführt werden. Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, bevorzugt von 90 bis 150°C im Falle der radikalischen Polymerisation, bzw. von 20 bis 180°C, bevorzugt von 30 bis 80°C im Falle der anionischen
35 Polymerisation. Die Reaktionsführung kann isotherm oder auch adiabatisch erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Verfahren bietet den Vorteil, daß sich die Formmassen ohne aufwendigen Wechsel des Reaktionsmediums herstellen lassen. Zudem werden keine oder nur geringe Mengen an Lösungsmitteln benötigt, so daß deren Kosten sowie die Kosten für Reinigung und Aufarbeitung weitgehend entfallen.

In einer besonderen Ausführungsform führt man die Herstellung der
45 Dienpolymerisatlösung und die Polymerisation der Matrix in einem durchgehend kontinuierlichen Verfahren durch. Hierzu polymerisiert man beispielsweise in einer ersten Reaktionszone den für

12

die Bildung der Weichphase erforderliche Dienkautschuk wie oben beschrieben und führt ihn unmittelbar oder nach Zusatz eines Abbruch- oder Kopplungsmitteis einer zweiten Reaktionszone zu. In dieser zweiten Reaktionszone können gegebenenfalls weitere vinyl-5 aromatische oder olefinische Monomeren in einer Menge, die zur Erreichung der Phaseninversion ausreicht, und gegebenenfalls weitere anionische oder radikalische Initiatoren sowie gegebenenfalls Lösungsmittel zugegeben und bis zur Phaseninversion polymerisiert werden. In einer dritten Reaktionszone wird mit soviel vinyl-10 aromatischem oder olefinischen Monomer, als zur Bildung der schlagzäh modifizierten thermoplastischen Formmasse erforderlich ist, die Polymerisation anionisch oder radikalisch zu Ende geführt.

15 Aufgrund des niedrigeren Restmonomerengehaltes polymerisiert man zweckmäßigerweise den Kautschuk in einem Rohrreaktor oder einer Reaktoranordnung mit einem abschließenden Rohrreaktor und überführt die Kautschuklösung kontinuierlich in eine Polymerisationsapparatur, wie sie beispielsweise zur Herstellung von schlagzähem 20 Polystyrol verwendet werden und in A. Echte, Handbuch der technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1993, Seiten 484 - 489 beschrieben sind.

Die erhaltenen Formmassen können in üblicher Weise durch Entgaser 25 oder Entgasungsextruder bei Normaldruck oder verminderter Druck und Temperaturen von 190 bis 320°C von Lösungsmitteln und Restmonomeren befreit werden.

Wird auch die Matrix der kautschukmodifizierten Formmasse durch 30 anionische Polymerisation aufgebaut, so kann es zweckmäßig sein, durch entsprechende Temperaturführung und/oder durch Zusatz von Peroxiden, insbesondere solche mit hoher Zerfallstemperatur wie beispielsweise Dicumylperoxid, eine Vernetzung der Kautschukpartikel zu erreichen.

35

Beispiele

Beispiel 1

40 In einem 2 l-Rührkessel wurden gleichzeitig innerhalb einer Stunde 920 g Styrol, 80 g Butadien, 50 g Ethylbenzol und eine vorgemischte Katalysatorlösung aus 0,1 ml einer 1 molaren s-Butyllithiumlösung in Cyclohexan und 0,6 ml einer 1 molaren Di-butylmagnesium-Lösung in n-Hexan zugegeben und bei 70°C polymerisiert. Die Reaktionsmischung wurde weiter bei 70 °C gehalten, bis 45 alles Butadien verbraucht war, erkennbar am Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach rot. Am Umschlagspunkt wurde die

Reaktion mit 0,1 ml einer 1 : 1 Methanol/Ethanol-Mischung abgebrochen. Es wurde eine viskose 7,7 %ige Lösung von Polybutadien mit einem Molekulargewicht von $M_n = 114\ 000$ in Styrol/Ethylbenzol erhalten.

5

Beispiele 2 - 4

Beispiel 1 wurde mit den in Tabelle 1 angegebenen Parametern wiederholt.

10

Beispiel 5

In einem 2 l-Rührkessel wurden gleichzeitig innerhalb einer Stunde 920 g Styrol, 80 g Butadien und eine vorgemischte 15 Katalysatorlösung aus 0,1 ml einer 1 molaren s-Butyllithiumlösung in Cyclohexan und 0,6 ml einer 1 molaren Dibutylmagnesium-Lösung in n-Hexan zugegeben und bei 70°C polymerisiert. Die Reaktionsmischung wurde weiter bei 70°C gehalten bis über den Farbumschlag von gelb nach rot hinaus. Bei einem Feststoffgehalt von 20 9,6 Gew.-% wurde die Reaktion mit 1 ml einer 1 : 1 Methanol/Ethanol-Mischung abgebrochen. Es wurde eine viskose Lösung eines Butadien-Styrol-Blockcopolymeren mit einem Restbutadiengehalt von 1720 ppm und einem Molekulargewicht von $M_n = 137\ 000$ erhalten.

25 Beispiele 6 - 8

Beispiel 5 wurde mit den in Tabelle 1 angegebenen Parametern wiederholt.

30 Beispiel 9

In einen 10 l Rührkessel wurden 5100 g Styrol und 900 g Butadien vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde eine vorgemischte Katalysatorlösung aus 4,3 ml einer 1,4 molaren s-Butyllithiumlösung in Cyclohexan und 9 ml einer 1 molaren Dibutylmagnesium-Lösung in n-Hexan zugegeben. Nach 4,5 h bei dieser Temperatur wurde die Reaktion mit 2 ml Ethanol abgebrochen. Man erhielt eine klare, viskose und stoffenfreie Lösung mit einem Feststoffgehalt von 18,1 Gew.-%. Das erhaltene Polymer besaß ein 35 Molkulargewicht von 111 000 g/mol. Die Breite der Verteilung M_w/M_n betrug 1,20. $^1\text{H-NMR}$ Analyse (CDCl_3 ; 300 MHz) zeigte einen 40 1,2-Vinylgehalt des Kautschuks von 10,6 mol-%, bezogen auf den Butadienanteil, und einen Styrolanteil von 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polymer. IR-Analyse zeigte ein cis/trans-Verhältnis 45 des Butadienanteils von 1/1,55. Die Glastemperatur des Polymeren betrug -71°C.

Beispiel 10

In einen 10 l Rührkessel wurden 4250 g Styrol und 750 g Butadien vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde eine 5 vorgemischte Katalysatorlösung aus 3 ml einer 1,4 molaren s-Butyllithiumlösung in Cyclohexan und 5,1 ml einer 1 molaren Dibutylmagnesium-Lösung in n-Hexan zugegeben. Nach 3 h bei dieser Temperatur wurde die Reaktion mit 2 ml Ethanol abgebrochen. Man erhielt eine klare, viskose und stippenfreie Lösung mit einem 10 Feststoffgehalt von 21,4 Gew.-%. Das erhaltene Polymer besaß ein Molekulargewicht von 123 000 g/mol. Die Breite der Verteilung M_w/M_n betrug 1,66. ^1H -NMR Analyse (CDCl_3 ; 300 MHz) zeigte einen 1,2-Vinylgehalt des Kautschuks von 11,2 mol-%, bezogen auf den Butadienanteil, und einen Styrolanteil von 44 Gew.-%, bezogen auf 15 das gesamte Polymer. IR-Analyse zeigte ein cis/trans-Verhältnis des Butadienanteils von 1/1,49. DSC-Analyse ergab zwei Glas-temperaturen für das Polymere, -67°C und 102°C.

Vergleichsversuch VI

20

In einem 2 l-Rührkessel wurden gleichzeitig innerhalb einer Stunde 900 g Styrol, 100 g Butadien und eine Katalysatorlösung aus 0,5 ml einer 1 molaren s-Butyllithiumlösung in Cyclohexan bei 50°C polymerisiert. Die Reaktion ließ sich nur bis zu einem Umsatz 25 von 60 Gew.% bezogen auf das Butadien kontrollieren. Danach stieg die Temperatur innerhalb weniger Minuten stark an und es konnte nur ein stark vernetzter Kautschuk isoliert werden.

Vergleichsversuch V2

30

In einem 2 l-Rührkessel wurden gleichzeitig innerhalb einer Stunde 920 g Styrol, 80 g Butadien und eine Katalysatorlösung aus 0,7 ml einer 1 molaren s-Butyllithiumlösung in Cyclohexan bei 30°C polymerisiert. Die Reaktion ließ sich nur bis zu einem Umsatz von 35 54 Gew.% bezogen auf das Butadien kontrollieren. Danach stieg die Temperatur innerhalb weniger Minuten stark an und es konnte nur ein stark vernetzter Kautschuk isoliert werden.

40

45

Tabelle 1: Herstellung von Butadienpolymerisaten in Styrol

		Beispiel									
		1	2	3	4	5	6	7	8	V1	V2
5	Styrol [g]	920	920	800	1000	920	867	920	920	900	920
	Butadien [g]	80	100	200	100	80	133	80	80	100	80
	Ethylbenzol [g]	50			500						
10	s-BuLi [ml, 1M-Lösung]	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,13	0,1	0,1	0,5	0,7
	(Bu) ₂ Mg [ml, 1M Lösung]	0,6	0,4	0,8	0,3	0,6	0,53	0,6	0,6		
15	Feststoffgehalt [%]	7,7	9,8	20	6,3	9,6	16	9,8	11,6		
	Temperatur [°C]	70	60	60	50	70	70	70	70	50	30
20	Restmonomeren [ppm]					1720	1720	1680	1380		
	Mn [g/mol] *1000	114	200	200	200	137	240	140	165	200	114

25

Beispiel 11 - 14

Kontinuierliche Herstellung von schlagzähem Polystyrol durch radikalische Polymerisation von Styrol

30

Für das kontinuierlich durchgeführte Beispiel wurde eine Anordnung aus einem 2 l Rührreaktor (R1) für die Herstellung der Kautschuklösung und einer anschließenden Kessel (R2)-Kessel (R3)-Turm (T1)-Turm (T2)-Anordnung mit 3, 5, 10 und 10 l

35 Reaktorvolumen für Phaseninversion und Herstellung der schlagzäh modifizierten Formmasse verwendet, die über eine Zahnradpumpe miteinander verbunden waren.

In der Anfahrphase wurde nach Beispiel 1 verfahren, bis zum 40 Erreichen des Umschlagpunktes. Danach wurde die Verbindung zur Kessel-Kessel-Turm-Turm-Kaskade hergestellt und die Polybutadienlösung kontinuierlich abgezogen, mit Methanol/Ethanol-Gemisch versetzt und durchmischt und der Kessel-Kessel-Turm-Turm-Kaskade zugeführt. Im Gleichgewichtszustand wurden dem 2 l-Rührreaktor R1 45 stündlich 920 g Styrol, 80 g Butadien, 50 g Ethylbenzol und eine vorgemischte Katalysatorlösung aus 0,1 ml einer 1 molaren s-Bu-tyllithiumlösung in Cyclohexan und 0,6 ml einer 1 molaren Dibu-

16

5 tylmagnesium-Lösung in n-Hexan zugegeben und bei 70°C polymerisiert. Im ersten, auf 115°C gehaltenen Kessel (R2) der Kessel-Kessel-Turm-Turm-Anordnung erfolgt unter Zudosierung von stündlich 84 mg Tertiärbutyl-per-2-ethylhexanoat (TBPEH) die Propfung des Polybutadien mit Styrol bei einer Rührerdrehzahl von 70 Upm. Die Phaseninversion erfolgte im zweiten, auf 120°C gehaltenen Kessel (R3) mit 120 upm. Die Polymerisation im ersten Turmreaktor (T1) erfolgte bei 135°C und einer Rührerdrehzahl von 70 Upm, im zweiten Turmreaktor (T2) bei 145°C und 40 Upm. Die 10 Feststoffgehalte betrugen im ersten Kessel 13,4 Gew.%, im zweiten Kessel 26,1 Gew.% und am Ausgang des zweiten Turmes 83,7%.

Tabelle 2: Kontinuierliche Herstellung von schlagzähem Polystyrol durch radikalische Polymerisation von Styrol

15

20
25
30

	Beispiel			
	11	12	13	14
Kautschukherstellung nach Beispiel	1	2	3	4
Reaktor R2	21	21	21	51
TBPEH [mg/h]	84	80	70	85
Temperaturen [SC] R2/R3/T1/T2	115/120/135/145	116/125/135/145	116/125/135/145	115/121/135/145
Rührerdrehzahl [upm] R2/R3/T1/T2	70/120/70/40	70/120/70/40	70/120/70/40	70/120/70/40
Feststoffgehalt [Gew.-%] R2/R3/T2	13,4/26,1/83,7	16,3/29,1/85,8	26,5/36,1/86,4	12,2/23,1/83,4

Beispiel 15 - 18

Kontinuierliche Herstellung von schlagzähem Polystyrol durch an-
35 ionische Polymerisation

Für das kontinuierlich anionisch durchgeführte Beispiel wurde eine Anordnung aus einem 2 l - Rührreaktor (R1) für die Herstellung der Kautschuklösung, einem anschließenden 2 l - Rührkessel (R2) für Phaseninversion und einem Rohrreaktor von 2000 mm Länge und einem Innendurchmesser von 10 mm (Volumen = 0,157 l) verwendet. Die einzelnen Reaktoren waren über Zahnradpumpen miteinander verbunden.

45 In der Anfahrphase wurde nach Beispiel 5 verfahren, bis zum Feststoffgehalt von 9,6 Gew.%. Danach wurde die Polybutadienlösung kontinuierlich abgezogen, mit Methanol/Ethanol-Gemisch versetzt

und durchmischt und dem zweiten Rührreaktor R2 zugeführt. Im Gleichgewichtszustand wurden dem 21-Rührreaktor R1 stündlich 920 g Styrol, 80 g Butadien und eine vorgemischte Katalysatorlösung aus 0,1 ml einer 1 molaren s-Butyllithiumlösung in Cyclohexan und 5 0,6 ml einer 1 molaren Dibutylmagnesium-Lösung in n-Hexan zugegeben und bei 70°C polymerisiert. Im zweiten auf 70°C gehaltenen Rührkessel R2 wurde stündlich 3,86 mmol/h Dibutylmagnesium (DBM) und 0,52 mmol/h sec.-Butyllithium bei einer Rührerdrehzahl von 70 upm der Blockcopolymerlösung in Styrol zudosiert. Der Feststoff-10 gehalt lag hier bei 35 Gew.%. Im anschließenden Rohrreaktor polymerisierte das Reaktionsgemisch bei 200°C und einer Verweilzeit von 10 Minuten bis zu einem Feststoffgehalt von 97% aus. Das Reaktionsprodukt wurde entgast, verstrangt und granuliert.

15 Tabelle 3: kontinuierliche Herstellung von schlagzähem Polystyrol durch anionische Polymerisation

		Beispiel			
		15	16	17	18
20	Kautschukherstellung nach Beispiel	5	6	7	8
25	Reaktor R2	2 1	2 1	7 1	7 1
Ethylbenzol [g/h]				5000	2000
s-BuLi [ml, 1M-Lösung]	0,52	0,36	4,38	5,35	
(Bu) ₂ Mg [ml, 1M Lösung]	3,86	3,2			
Rührerdrehzahl [upm] R2	70	70	70	70	
30	Temperatur [°C] R2	70	40	40	40
Feststoffgehalt [Gew.-%] R2	35	35	5	12	
Rohrreaktor R3 (Länge/Innen-durchmesser [mm])	2000/10	2000/10	3000/15	3000/15	
35	Temperatur [°C] R3	200	200	150	150
Verweilzeit [min] R3	10	10	8	12	
Feststoffgehalt [Gew.-%] R3	97	98	15,5	31,5	
Polystyrol M _n [g/mol] *1000	200	250	200	158	

Patentansprüche

1. Verfahren zur anionischen Polymerisation von Dienen oder
5 Copolymerisation von Dienen und vinylaromatischen Monomeren
in einem vinylaromatischen Monomer oder Monomerengemisch, zu
Homopolydienen oder Copolymeren oder gemischten Homopolydien-
nen und Copolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man in
10 Gegenwart eines Metallalkyls oder -aryls eines mindestens
zweiwertig auftretenden Elements ohne Zusatz von Lewisbasen
polymerisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
15 als Metallalkyl oder -aryl eine Verbindung der allgemeinen
Formel (I)



einsetzt, wobei

- 20 M ein Element der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der
zweiten Nebengruppe des Periodensystems,
- 25 R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl
oder C₆-C₂₀-Aryl und
- 30 n 2 oder 3, entsprechend der Wertigkeit des Elementes M be-
deuten.
- 35 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-
net, daß man zusätzlich einen aliphatischen, cycloaliphati-
schen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Mischungen da-
von als Lösungsmittel in Mengen von weniger als 40 Volumen-
prozent, bezogen auf das vinylaromatische Monomer oder
Monomerengemisch, zugibt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß man als Diene Butadien oder Isopren einsetzt.
- 40 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, daß man als vinylaromatische Monomere Styrol, α -Methyl-
styrol, p-Methylstyrol, 1,1-Diphenylethylen oder deren
Mischungen einsetzt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation mit einem Kettenabbruch- oder Kopplungsmittel beendet.
- 5 7. Dienpolymerisatlösung in einem vinylaromatischen Monomeren oder Monomerengemisch, erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 6.
8. Verwendung der Dienpolymerisatlösung gemäß Anspruch 7 zur 10 Herstellung von Formmassen aus vinylaromatischen Monomeren.
9. Verwendung der Dienpolymerisatlösung gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymeren und Methylmethacrylat-Butadien-Styrol-Copolymeren. 15
10. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von schlagzäh-modifizierten, thermoplastischen Formmassen, die eine Weichphase aus einem Dienpolymerisat dispers verteilt in einer vinylaromatischen Hartmatrix enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß 20
- in einer ersten Reaktionszone das für die Bildung der Weichphase erforderliche Dienpolymerisat gemäß Anspruch 1 hergestellt wird, 25
- das so erhaltene Dienpolymerisat unmittelbar oder nach Zusatz eines Abbruch- oder Kopplungsmittels einer zweiten Reaktionszone zugeführt wird, in der gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Vinylmonomeren in einer Menge, die zur 30 Erreichung der Phaseninversion ausreicht, und gegebenenfalls weiteren Initiatoren und/oder Lösungsmittel bis zur Phaseninversion anionisch oder radikalisch polymerisiert wird und
- in einer dritten Reaktionszone mit soviel vinylaromatischem Monomer, als zur Bildung der schlagzäh modifizierten thermoplastischen Formmasse erforderlich ist, die Polymerisation anionisch oder radikalisch zu Ende geführt 35
- 40 wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/04498A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F212/04 C08F236/10 C08F279/02 C08F297/04

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 826 790 A (VAN DER VEN S) 30 July 1974 see the whole document	1-10
A	EP 0 304 088 A (ASAHI CHEMICAL IND) 22 February 1989 see the whole document	1
A	US 3 278 508 A (KAHLE ET AL.) 11 October 1966 see the whole document	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 January 1998	03/02/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04498

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3826790 A	30-07-74	NL 7200923 A BE 792704 A CA 1021498 A DE 2263104 A FR 2175390 A GB 1411579 A JP 48080193 A JP 56044087 B ZA 7209024 A	24-07-73 14-06-73 22-11-77 26-07-73 19-10-73 29-10-75 26-10-73 17-10-81 26-09-73
EP 0304088 A	22-02-89	DE 3877859 A JP 1158012 A JP 2117466 C JP 8022881 B US 5096970 A	11-03-93 21-06-89 06-12-96 06-03-96 17-03-92
US 3278508 A	11-10-66	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04498

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08F212/04 C08F236/10 C08F279/02 C08F297/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzision (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole):
 IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzision gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
X	US 3 826 790 A (VAN DER VEN S) 30.Juli 1974 siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	EP 0 304 088 A (ASAHI CHEMICAL IND) 22.Februar 1989 siehe das ganze Dokument ---	1
A	US 3 278 508 A (KAHLE ET AL.) 11.Oktober 1966 siehe das ganze Dokument -----	1

<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen	
*' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
*' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetauscht)	*' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
*' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*' B' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22.Januar 1998	03/02/1998
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3826790 A	30-07-74	NL 7200923 A BE 792704 A CA 1021498 A DE 2263104 A FR 2175390 A GB 1411579 A JP 48080193 A JP 56044087 B ZA 7209024 A	24-07-73 14-06-73 22-11-77 26-07-73 19-10-73 29-10-75 26-10-73 17-10-81 26-09-73
EP 0304088 A	22-02-89	DE 3877859 A JP 1158012 A JP 2117466 C JP 8022881 B US 5096970 A	11-03-93 21-06-89 06-12-96 06-03-96 17-03-92
US 3278508 A	11-10-66	KEINE	